

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade

DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard GERMAIN

Licencié ès-Sciences Physiques

Diplômé de l'Enseignement Supérieur

Maître-Assistant à l'Université de Nancy I

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYCHLORURATION ET DE L'OXYDATION MENAGÉE DU MÉTHANE

RESUME

2^{me} THÈSE

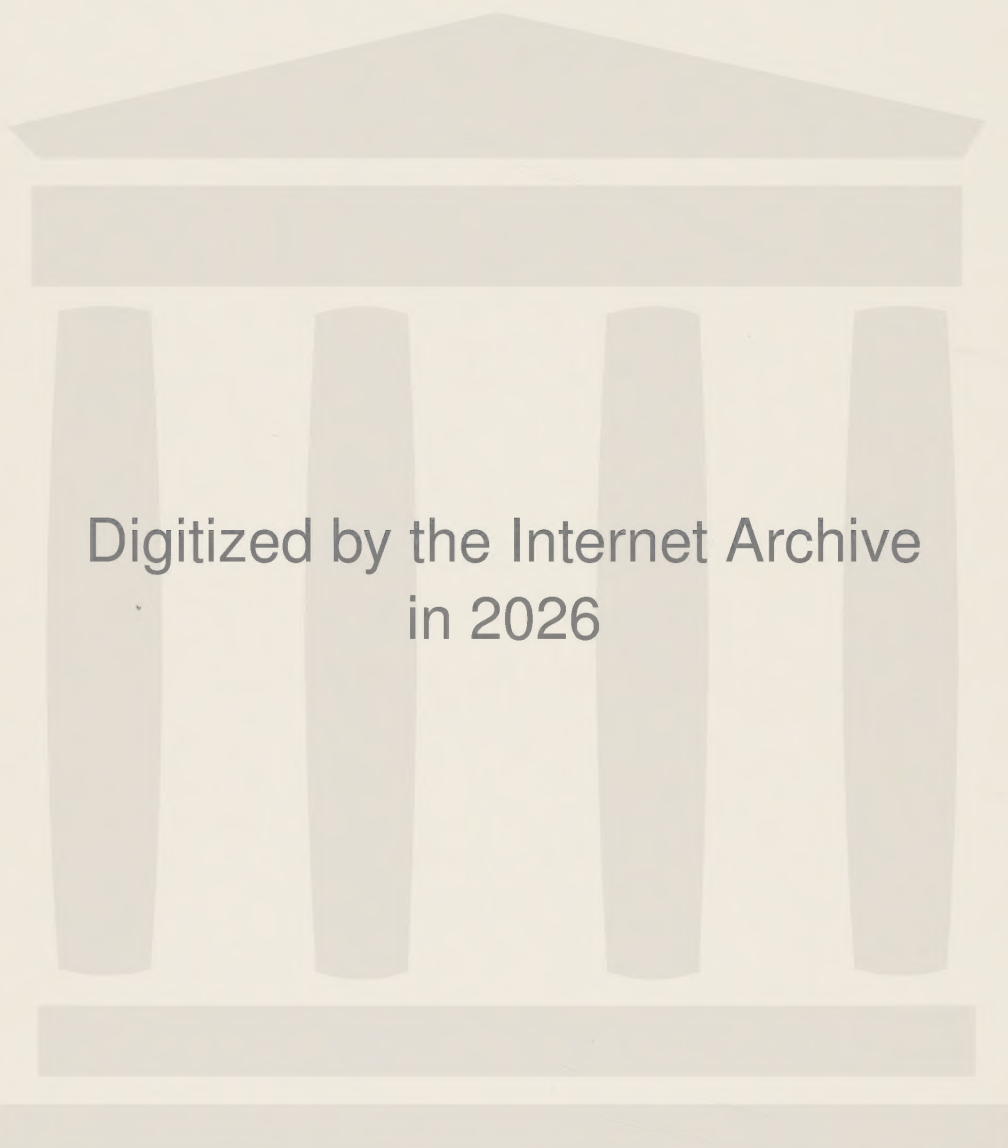
L'altération des pierres en œuvre et la pollution atmosphérique

Soutenues le 4 Avril 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. BOLFA

Examineurs : MM. H. GUERIN
J. BASTICK
R. MARI



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555415_0003

RESUME

ANALYSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE L'EXACTITUDE ET DE L'UNIFORMITE
DES RESULTATS OBTENUS

PAR LA METHODE

DE LA MOYENNE MOBILE
ET DE LA MOYENNE GLISSANTE

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE L'EXACTITUDE ET DE L'UNIFORMITE
DES RESULTATS OBTENUS

RESUME

UDART ET LÉMENT
RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne
Tél. : 52.80.09 NANCY

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade

DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Gérard GERMAIN

Licencié ès-Sciences Physiques
Diplômé de l'Enseignement Supérieur
Maître-Assistant à l'Université de Nancy I

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYCHLORURATION ET DE L'OXYDATION MENAGÉE DU MÉTHANE

RESUME

2^{ème} THÈSE

L'altération des pierres en œuvre et la pollution atmosphérique

Soutenues le 4 Avril 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. BOLFA
Examineurs : MM. H. GUERIN
J. BASTICK
R. MARI

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Cinétique Appliquée sous la direction de Monsieur le Professeur MARI, Directeur de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur. Qu'il trouve ici l'expression de notre très profonde reconnaissance pour les conseils, directives, encouragements qu'il n'a cessé de nous apporter et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir.

Nous remercions Monsieur le Professeur BOLFA, Directeur de l'U.E.R. Sciences de la Matière de l'Université de Nancy I, de l'honneur qu'il nous fait d'accepter le Présidence de notre Jury et de l'aide et des conseils qu'il nous a prodigués.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur GUERIN, Directeur du laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles de l'Université de Paris-Sud, d'avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Nous remercions également Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, de sa participation à notre Jury, ainsi que de la bienveillante attention qu'il a portée à nos manuscrits.

C'est un agréable devoir de remercier Daniel BURNEL, Maître de Conférences, pour l'aide qu'il nous a apportée en Chimie Analytique et Jean-Marie GENIN, Docteur ès-Sciences, qui nous a permis l'étude par effet Mössbauer, essais effectués dans le laboratoire de Monsieur le Professeur FAIVRE.

Nous remercions également le personnel administratif, technique et de secrétariat de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur et tout particulièrement Madame LARCHER, Messieurs HIERONYMUS et SOUDIEUX pour leur concours dans la réalisation matérielle de ce travail.

INTRODUCTION

Le formaldéhyde produit intermédiaire de l'oxydation ménagée du méthane présente un très grand intérêt industriel. Des recherches appliquées ont toujours été menées dans le but de limiter la réaction de combustion du méthane à ce corps.

Par ailleurs, au point de vue purement scientifique, si le mécanisme de la réaction était généralement admis, on relevait cependant de nombreuses différences entre les auteurs sur les processus d'initiation, de rupture, le rôle du peroxyde d'hydrogène ainsi que sur les possibilités d'obtenir un rendement important en formaldéhyde.

Comme de nombreux chercheurs nous pensions que l'étude de l'action de petites quantités de HCl ou HBr sur la réaction d'oxydation ménagée du méthane permettrait de mieux connaître le mécanisme de celle-ci. Afin de bien comprendre tous les éléments du problème, nous avons dans une première partie fait l'étude de l'oxychloruration du méthane.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la réaction d'oxydation ménagée du méthane dans des réacteurs en silice entre 500 et 700°C.

La troisième partie nous a permis de faire le point en fonction des résultats obtenus dans notre première et deuxième partie sur l'influence de HCl et HBr dans la réaction de combustion du méthane.

Enfin dans la quatrième partie, nous avons étudié l'influence de NO ou NO₂ sur la réaction d'oxydation du méthane et nous faisons le bilan actuel des recherches quant à la possibilité d'obtenir un rendement élevé en formaldéhyde.

Du point de vue expérimental tous nos essais ont été effectués en dynamique.

lère Partie :

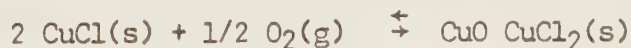
CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYCHLORURATION DU METHANE

I - INTRODUCTION

L'étude de l'oxychloruration du méthane a fait l'objet de nombreux brevets et publications. Il n'en résulte cependant pas jusqu'à maintenant de réalisation industrielle malgré les quantités importantes d'acide chlorhydrique et de gaz naturel disponibles.

En 1968, Caprara, Montorsi et Lo Vetere ont établi en accord avec l'ensemble des auteurs que :

- les catalyseurs d'oxychloruration (avec généralement comme catalyseurs CuCl_2 et CuCl supportés par les alumino-silicates) sont responsables de la réaction d'oxydation de HCl et de celle secondaire de combustion des dérivés chlorés formés ;
- la réaction de chloruration de l'hydrocarbure a lieu en phase homogène, elle conduit à CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 et la distribution des dérivés chlorés ne diffère que légèrement de celle que l'on obtient lors de la chloruration de CH_4 par Cl_2 ;
- le mécanisme de la réaction hétérogène d'oxydation de HCl est :



Nous n'avons pas trouvé de travaux relatifs à une oxychloruration ménagée permettant d'obtenir sélectivement du chlorure de méthyle qui présenterait pourtant un très grand intérêt industriel ni d'hypothèse concernant une éventuelle réaction hétérogène d'oxychloruration du méthane.

II - MISE EN EVIDENCE D'UNE REACTION HETEROGENE D'OXYCHLORURATION DU METHANE SUR KAOLIN

L'utilisation d'un type de kaolinite bien défini nous a permis de mettre en évidence une réaction hétérogène d'oxychloruration du méthane. Les caractéristiques essentielles du kaolin (A) utilisé dont dépendra la nature de la réaction étudiée sont sa composition chimique : (Al_2O_3 : 36,82 % ; SiO_2 : 47,18 % ; TiO_2 : 0,15 % ; Fe_2O_3 : 0,82 % ; CaO : 0,13 % ; K_2O : 0,82 % ; Na_2O : 0,09 % ; MgO : 0,32 %) et son aire spécifique (10,3 m²/g).

Le traitement préalable de la masse catalytique nous conduit à admettre que nous sommes en présence d'une sorte de métakaolinite ($2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

L'oxychloruration du méthane par l'acide chlorhydrique sur ce kaolin (A) vers 400-500°C en présence d'air conduit essentiellement à CH_3Cl et CO suivant les deux réactions :



Nous pouvons obtenir ainsi un rendement en CH_3Cl de l'ordre de 20 % avec moins de 1 % de CH_2Cl_2 et des traces de CHCl_3 .

L'étude de l'influence des différents paramètres conduit aux principaux résultats expérimentaux suivants :

- temps de séjour : absence de période d'induction.
- température : les rendements maximum en CH_3Cl sont obtenus vers 480°C.
- oxygène : O_2 est indispensable et il est très actif. Une diminution de la concentration en oxygène limite la réaction (b) mais conduit aussi à une diminution du rendement en CH_3Cl .
- HCl : en absence de HCl il ne se passe pratiquement rien. CH_3Cl et CO atteignent rapidement une valeur sensiblement stationnaire si la pression partielle en HCl dépasse la stoechiométrie mais par contre les quantités de CH_2Cl_2 relevées augmentent.

- CH₄ : en absence de méthane, HCl n'est pratiquement pas oxydé.
- vieillissement : il provoque une diminution du rendement en CH₃Cl.
- H₂O : l'introduction d'une quantité importante d'eau bloque la réaction (a).

Parmi les autres faits expérimentaux nous retenons aussi que l'imprégnation des pastilles de kaolin par une solution de NaCl permet la formation de CH₃Cl en absence de HCl alors qu'on ne détecte absolument pas de chlore en absence de CH₄ et HCl.

Toutes ces constatations ne nous permettent pas de considérer la réaction (a) comme une réaction classique d'oxychloruration où CH₄ réagirait en phase homogène avec Cl₂. Il faut admettre une réaction hétérogène directe d'oxychloruration.

Nous émettons l'hypothèse qu'elle est probablement de type ionique. En première approximation, nous considérons que le complexe chimisorbé met en présence un ion CH₃⁺ et Cl⁻. La formation de carbocations est possible sur des silices alumines. L'oxygène favorise sa formation et les ions Cl⁻ activent les propriétés acides de ces catalyseurs. Les auteurs ne sont pas unanimes sur la nature des sites responsables de la formation de ces ions. Sur kaolin, il a été montré que ces sites sont de type protonique. La réaction d'échange entre l'oxygène et le chlore a lieu probablement sur des sites que nous définissons par la suite.

La réaction (b) est également hétérogène et nous avons montré par un calcul à l'ordinateur qu'elle permettait d'interpréter les résultats expérimentaux.

III - ACTION DES CONSTITUANTS DU KAOLIN : DIFFERENTIATION PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER DES SITES CATALYTIQUES DU FER

1) Action de Fe₂O₃ introduit en phase séparée

L'adjonction d'hématite libre à la masse catalytique kaolin (A) permet de mettre en évidence :

- une augmentation de l'activité du catalyseur ;
- un rôle différent du fer initial ;
- la présence de chlore, c'est-à-dire une oxydation de HCl.

Des essais effectués sur un autre kaolin (B) plus riche en fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,20 \%$) conduit aussi à l'apparition de la réaction de Deacon.

2) Etude par spectrométrie Mössbauer des environnements du fer dans le kaolin (A)

Les spectres du kaolin (A) comparés à ceux obtenus avec le kaolin (A) auquel est ajouté 1 % de Fe_2O_3 libre montrent clairement que le fer contenu initialement dans ce kaolin est inséré dans le réseau cristallin du kaolin et non sous forme d'un mélange de Fe_2O_3 avec celui-ci.

La comparaison de nos données expérimentales aux caractéristiques hyperfines des ions du fer que l'on trouve dans la littérature conduit à admettre que le fer est sous forme d'ions Fe^{II} ou Fe^{III} dont la configuration de spin est basse. L'analyse chimique classique nous fait opter pour l'ion Fe^{III} . Ainsi le fer serait sous la forme Fe^{III} , ion ferrique à bas spin, inséré dans un site octaédrique du réseau cristallin du kaolin.

3) Rôle des autres constituants que Fe_2O_3

Par adjonction également en phase séparée de TiO_2 nous avons montré que celui-ci avait une action comparable à Fe_2O_3 mais avec une activité plus faible. Il ne semble pas intervenir dans la réaction d'oxydation dans le domaine de température considéré tout au moins (300-500°C). Quant aux oxydes MgO et CaO présents dans la masse catalytique, ils ne favorisent pas les réactions envisagées.

Par imprégnation du kaolin avec des solutions de NaCl et KCl nous avons constaté que la réaction (a) pouvait avoir lieu en absence de HCl. Dans ces conditions, le kaolin a tendance à expulser l'élément chlore

et à le remplacer par l'oxygène pour former un composé défini avec Na_2O comparable aux néphélines. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Briner et Roth concernant l'hydrolyse de NaCl et KCl en présence de métakaolin. Les ions Na^+ et K^+ comme les ions Ti^{4+} ne semblent pas intervenir dans la réaction d'oxydation des dérivés chlorés.

IV - GENERALISATION A L'ETUDE DE L'OXYCHLORURATION DU METHANE SUR DIFFERENTES MASSES CATALYTIQUES

Après avoir mis en évidence dans un cas particulier une réaction hétérogène d'oxychloruration du méthane nous avons voulu voir si l'on pouvait généraliser à des masses catalytiques utilisées plus classiquement dans les réactions d'oxychloruration.

1) Action catalytique des ions Cu^{++} et Cu^+

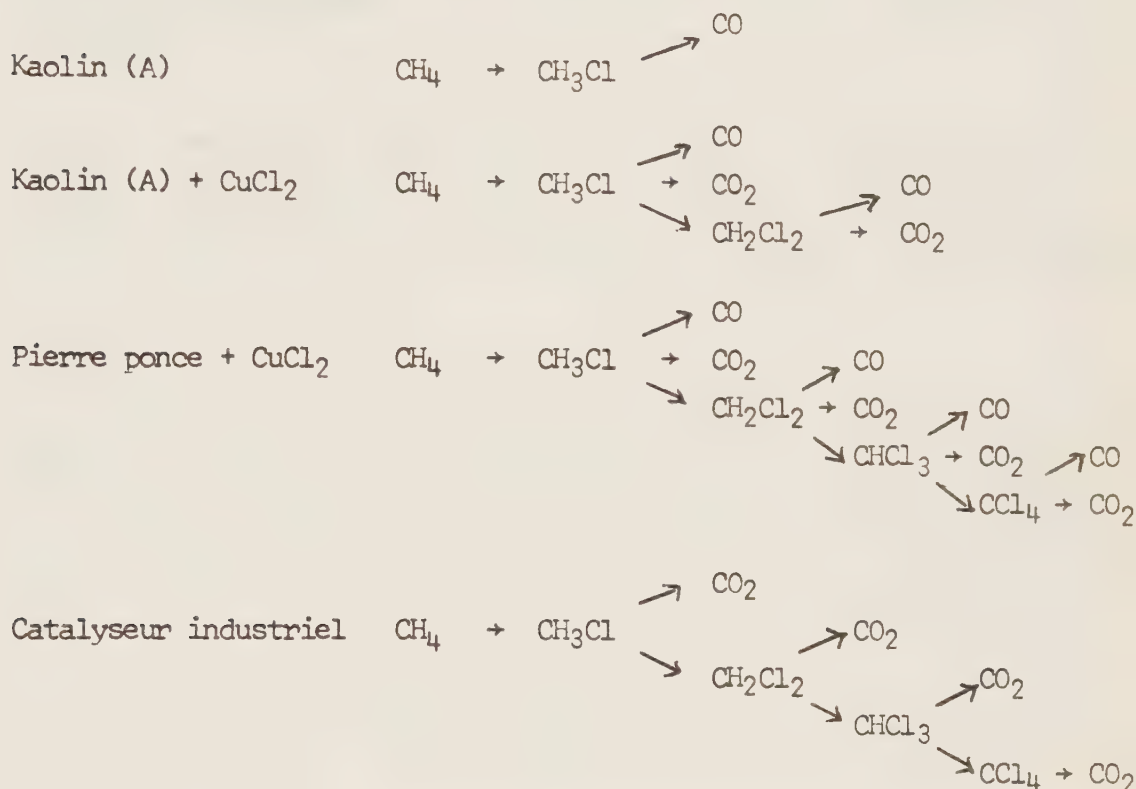
Nous avons comparé l'action catalytique des ions Cu^{++} et Cu^+ en partant soit des chlorures ou des oxydes correspondants et en prenant comme support le kaolin (A). Nous avons noté :

- une activité beaucoup plus importante ;
- une apparition de chlore libre dans les produits de la réaction ;
- une perte de la sélectivité en CH_3Cl par rapport à CH_2Cl_2 mais on note toujours très peu de CHCl_3 et CCl_4 .

L'utilisation initiale de l'oxyde ou du chlorure conduit aux mêmes résultats. Ceci implique donc qu'il y a constamment une réaction d'échange entre les ions Cl^- et O^{--} sur les sites catalytiques. Les ions Cu^+ oxydent plus efficacement en CO_2 les dérivés chlorés.

2) Influence du support

Schématiquement nous pouvons représenter les principales réactions de la façon suivante :



Il n'y a pas de monoxyde de carbone avec le catalyseur industriel qui ne contient absolument pas de fer. La pierre ponce favorise la formation de tous les dérivés chlorés malgré la présence du fer. Les réactions d'oxydation sont alors moins efficaces car l'aire spécifique est plus faible.

3) Mise en évidence d'une réaction hétérogène d'oxychloruration

Certains de nos résultats expérimentaux, en particulier avec le catalyseur de type industriel ne peuvent pas être interprétés si on ne fait pas intervenir un processus hétérogène de chloruration. Ils démontrent clairement que la réaction de Deacon ne définit pas toujours le rendement en dérivés chlorés.

V - CONCLUSION

Sur un type de kaolin bien défini, nous avons mis en évidence une réaction hétérogène d'oxychloruration du méthane en présence d'air et d'acide chlorhydrique. Elle nous a permis d'obtenir sélectivement un rendement en CH_3Cl de l'ordre de 20 %.

Les sites responsables pris dans un environnement déterminé sont les cations correspondants aux oxydes Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O présents dans le kaolin qui permettent des réactions d'échange entre le chlore et l'oxygène.

Le fer a le rôle le plus actif dans la chloruration et il est le seul responsable de la réaction d'oxydation des dérivés chlorés dans le domaine de température étudié (300-500°C). Par spectrométrie Mössbauer, nous avons montré que le fer est un ion ferrique à bas spin (Fe^{III}) placé en substitution aux ions Al^{3+} dans les sites octaédriques du kaolin. Il a une action ménagée car il permet la réaction d'oxychloruration directe du méthane alors qu'il ne favorise pas la formation de chlore suivant la réaction d'oxydation de l'acide chlorhydrique. L'oxyde ferrique libre ajouté en phase séparée catalyse par contre cette dernière réaction.

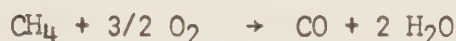
La généralisation à des catalyseurs classiques d'oxychloruration nous conduisent à admettre que la réaction classique de chloruration en phase homogène est en concurrence avec la réaction hétérogène de chloruration qui peut être prépondérante dans certaines conditions.

2ème Partie :

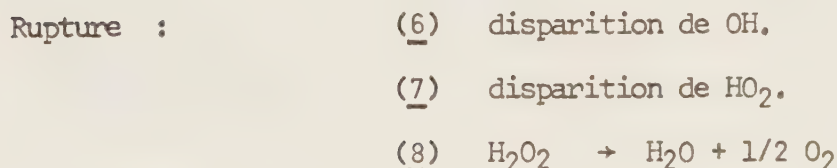
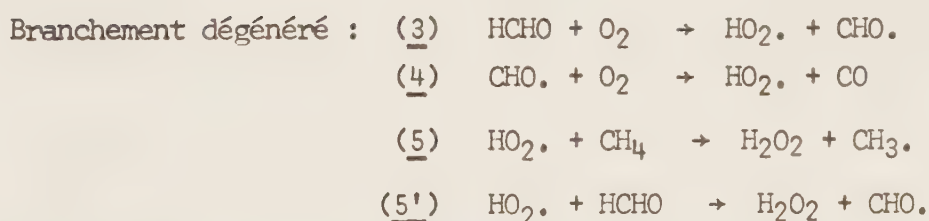
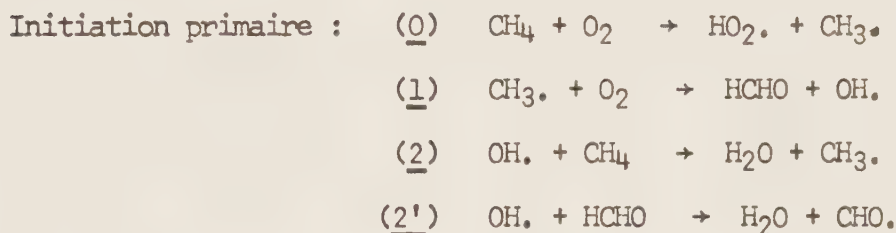
CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE

I - ETAT DU PROBLEME EN 1966

Vers 500°C, dans les conditions expérimentales habituelles, la réaction d'oxydation ménagée du méthane a pour stoechiométrie principale :

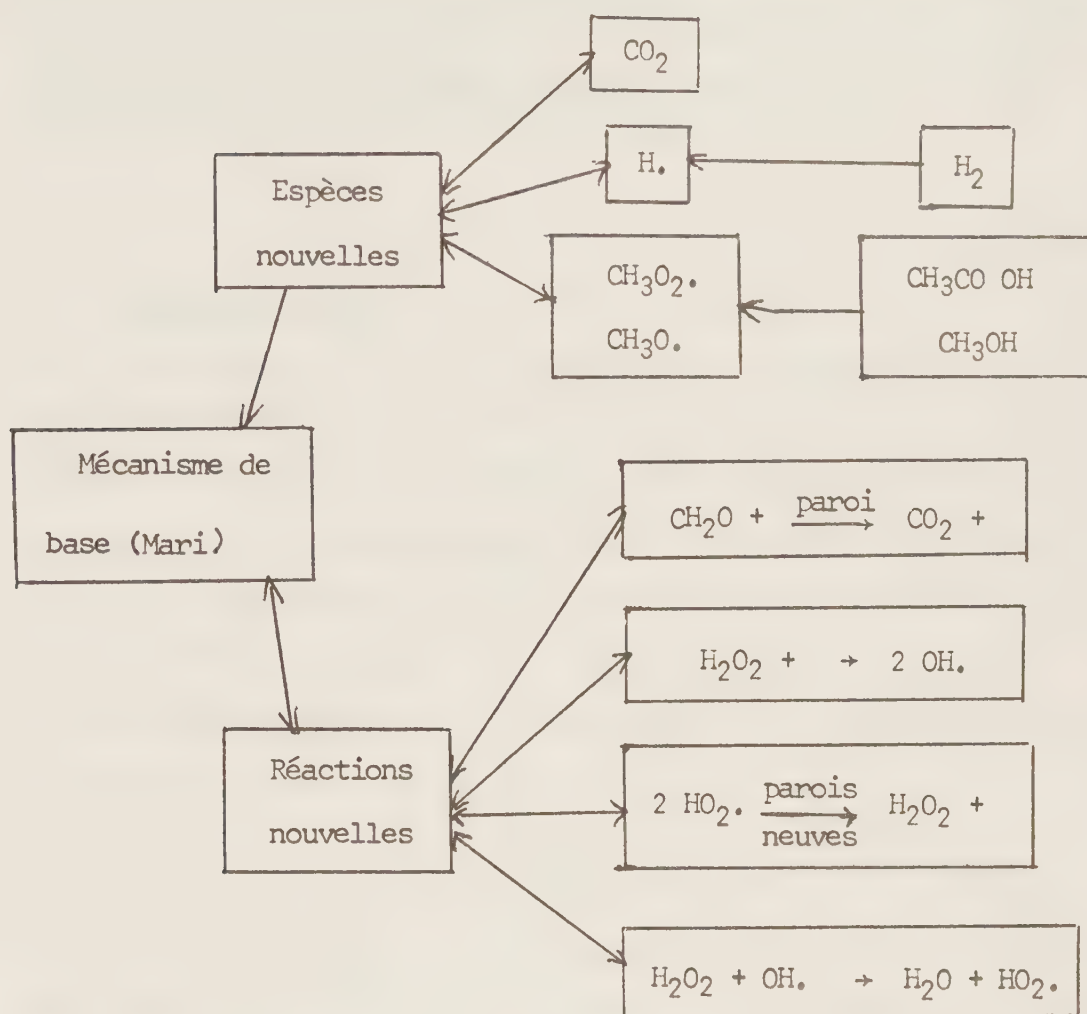


Comme notre travail représente une suite logique à la thèse de Mari et aux travaux de Fève, nous présenterons comme mécanisme de base celui proposé par Mari en 1960 :



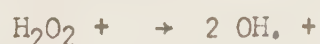
C'est donc une réaction en chaînes qui implique le formaldéhyde comme produit intermédiaire et les radicaux libres $\text{CH}_3\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{CHO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ comme porteurs de chaînes.

Les principaux apports correspondants à des études ultérieures (1960-1967) peuvent être représentés schématiquement de la façon suivante :



On note :

- d'une part, des réactions nouvelles dues à l'introduction d'autres produits comme CO_2 présents dans la réaction ainsi que la mise en évidence d'espèces nouvelles comme H_2 ou CH_3COOH qui conduisent à l'introduction des radicaux $\text{H}.$, $\text{CH}_3\text{O}_2.$, $\text{CH}_3\text{O}.$ dans le mécanisme ;
- d'autre part, des propositions de réactions nouvelles qui ne font pas toujours l'unanimité des auteurs en particulier la réaction :



qui implique, si on l'admet, que H_2O_2 participerait au branchement dégénéré comme le formaldéhyde.

Ce schéma comme le mécanisme proposé au départ représente la réaction aux environs de 500°C, c'est-à-dire dans le domaine de "basse température" (< 550°C) car les chercheurs distinguent aussi un domaine de "haute température" (> 700°C) et un domaine intermédiaire (550 - 700°C) qui est souvent assimilé au domaine de haute température et que nous caractériserons par la suite de cette façon.

II - ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons entrepris l'étude systématique de l'oxydation ménagée du méthane entre 500 et 700°C. Nous avons choisi ce domaine de température car il nous a paru le plus intéressant pour deux raisons essentielles :

1. Il permet de faire des observations expérimentales dans les domaines de "basse température" et de "haute température" car il représente la transition entre les deux.
2. Les rendements maxima en formaldéhyde avaient toujours été obtenus entre 500 et 700°C.

Les essais ont été effectués en dynamique. Cette méthode permet de travailler sur une paroi saturée et de faire un très grand nombre d'essais. Tous les essais ont été réalisés à la pression atmosphérique, nous avons utilisé l'air comme comburant et sauf indication contraire le rapport $\frac{P_{\text{Air}}}{P_{\text{CH}_4}}$ était égal à 2,5.

Nos conclusions sont surtout basées sur l'analyse des faits expérimentaux. Notre objectif essentiel a toujours été de définir les paramètres qui permettent d'avoir le meilleur rendement possible en formaldéhyde.

III - PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une étude analogue à la nôtre avait été entreprise par Lucquin et ses collaborateurs. Ils ont publié une partie de leurs résultats dès 1968 et une autre partie en 1970. Nous avons donc énuméré très brièvement les points où nos résultats expérimentaux sont sensiblement analogues.

D'une façon générale, les points de concordance sont aussi sensiblement en accord avec les résultats déjà connus et obtenus à partir de méthodes statiques.

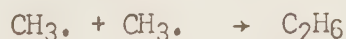
Nous nous attacherons donc surtout aux faits expérimentaux qui présentent une certaine originalité ou qui apportent des éléments d'appréciation sur les hypothèses formulées par Lucquin et ses collaborateurs et sur l'ensemble du problème.

1) Etude de l'accumulation de l'éthane et de l'éthylène

Nous avons mis en évidence l'éthane et l'éthylène dans les produits de la réaction. Ils apparaissent vers 500°C à l'état de traces mais leur importance croît rapidement lorsque la température augmente. On peut ainsi obtenir un rendement $C_2H_6 + C_2H_4$ de l'ordre de 3 % à 700°C.

Bien entendu, ces produits ne présentent aucun intérêt en soi mais l'étude de leur accumulation dans différents cas sera très utile dans la suite de notre travail.

Les résultats expérimentaux nous ont conduit à admettre que C_2H_6 apparaît suivant la réaction :



qui est suivie de réactions que l'on peut représenter globalement par :



L'analyse quantitative de l'éthane et l'éthylène permet d'avoir des indications sur :

- la concentration stationnaire en radicaux $CH_3.$;
- sur les processus de rupture ;
- la présence de l'hydrogène dans les produits de la réaction.

2) Etude de l'influence du rapport S/V

Lucquin et ses collaborateurs ont trouvé que la vitesse de la réaction croît avec l'augmentation du rapport S/V. Ce fait est en contradiction avec tout ce qui était connu. Pour l'expliquer, ils ont émis l'hypothèse d'une réaction d'initiation hétérogène.

Nous avons entrepris une étude critique très détaillée qui nous a conduit aux constatations suivantes :

- il est impossible que la vitesse de la réaction augmente avec le rapport S/V si l'on admet le mécanisme proposé par Mari qui de toute façon tient compte des réactions essentielles ;
- une augmentation du rapport S/V obtenue par un simple remplissage d'un tube avec quelques morceaux de silice de même origine provoque l'allongement de la période d'induction et une diminution très importante de la vitesse de la réaction ;
- l'utilisation de réacteurs ou tubes de diamètre différent mais vides, conduit quelque fois à des anomalies semblables à celles constatées par Lucquin et ses collaborateurs. Nous avons montré qu'elles pouvaient être expliquées par :
 - des simples effets thermiques liés à des problèmes de transfert de chaleur ;
 - la nature de la paroi utilisée car on peut se trouver en présence de 2 possibilités :
 1. Efficacité de rupture des porteurs de chaînes différentes.
 2. Existence ou non existence d'une réaction d'initiation hétérogène.
- lorsque le rapport $S/V \rightarrow \infty$, le taux d'avancement de la réaction est extrêmement faible. Les seuls produits de la réaction sont HCHO et CO₂. CO₂ apparaît probablement suivant la réaction hétérogène :



3) Traitement des parois par la vapeur d'eau

Nous avons montré que l'introduction répétée de vapeur d'eau dans l'enceinte réactionnelle se caractérise par un phénomène analogue au vieillissement du réacteur pouvant conduire à la limite à la disparition de la réaction à 530°C.

4) Réacteurs traités sans OH superficiel

Nous avons obtenu dans des réacteurs neufs en silice traitée (afin que les parois intérieures ne comportent en principe aucun groupement OH en surface) des résultats dont les caractéristiques essentielles sont :

- une diminution de la période d'induction ;
- une augmentation du rendement en peroxyde d'hydrogène et formaldéhyde.

Nous avons ainsi obtenu dans les premières heures d'utilisation de ces réacteurs un rendement en HCHO de l'ordre de 1,8 % et en H₂O₂ de 1,1 %. Mais très rapidement, ils se comportent normalement. Malheureusement ces essais ne sont pas toujours reproductibles car dans des réacteurs identiques nous n'avons pas observé ces phénomènes.

5) Traitement du réacteur à FH

Le traitement de la paroi à FH provoque surtout :

- une augmentation de la vitesse de la réaction ;
- une augmentation relative du rendement en formaldéhyde de l'ordre de 20 % ;
- une diminution de rendement en H₂O₂ ;
- on trouve beaucoup plus d'éthane et d'éthylène.

6) Mise en évidence de l'oxyde de méthyle

Les études précédentes ne nous permettaient pas d'interpréter certains faits expérimentaux que nous avons constatés à propos des réacteurs traités sans groupement OH superficiel ou des différences de comportement entre des réacteurs de géométrie identique et de qualité de silice identique ou différente.

Nous avons pu, dans certains cas, mettre en évidence de l'oxyde de méthyle dans les produits de la réaction. La présence de CH₃OCH₃ se caractérise par rapport à un réacteur identique mais où on ne détecte pas CH₃OCH₃ par :

- une période d'induction plus courte ;

- une vitesse maximale de la réaction plus importante ;
- une augmentation très sensible des rendements en HCHO et H_2O_2 .

Les quantités observées sont faibles car CH_3OCH_3 est oxydé. Le rendement est en général de l'ordre de 0,1 %. Nous avons obtenu 0,4 % dans un tube neuf rempli de morceaux de silice de même origine (traité sans OH). Dans ces conditions le rendement était inférieur avec le tube vide. Comme nous le verrons par la suite, on pourrait associer CH_3OCH_3 à CH_3OH que l'on trouve toujours en petites quantités dans les produits de la réaction. A ce propos, nous avons fait les constatations suivantes :

- on trouve toujours CH_3OH , on ne décèle que quelquefois CH_3OCH_3 ;
- l'introduction initiale de CH_3OH ne provoque pas l'augmentation du rendement en CH_3OCH_3 ;
- par contre, l'introduction de CH_3OCH_3 augmente le rendement en CH_3OH .

IV - DISCUSSION

De nos résultats expérimentaux, il se dégage qu'il est impossible de proposer un mécanisme précis si l'on ne définit pas exactement la nature de la paroi. Nous nous efforcerons de proposer un schéma d'ensemble de la réaction en essayant d'interpréter nos résultats expérimentaux.

Comme base de notre discussion, nous avons pris d'une part le mécanisme proposé par Mari en tenant compte des apports plus récents ainsi que celui proposé en 1968 par Conze, Gaillard - Cusin et James à propos de la réaction de combustion du méthane de haute température ($> 700^\circ\text{C}$).

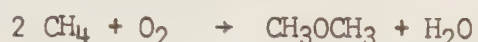
1) Mise en évidence d'une réaction hétérogène d'initiation

Tous les faits expérimentaux qui caractérisent la présence de CH_3OCH_3 ne peuvent pas être interprétés si l'on admet que CH_3OCH_3 est le produit d'une réaction de rupture homogène ou hétérogène ou encore d'une réaction secondaire. En particulier, il est normal d'envisager la réaction :



mais expérimentalement nous avons montré que CH_3OCH_3 est indépendant de la formation de CH_3OH .

Nous émettons donc l'hypothèse que CH_3OCH_3 apparaît suivant un processus hétérogène de stœchiométrie :



Il nous est impossible de préciser le ou les complexes chimisorbés intermédiaires mais nous pensons que la réaction est de type ionique. Elle fait intervenir probablement les ions oxygènes chimisorbés et des radicaux chargés que nous assimilons à CH_3^+ .

La réaction serait en partie identique à celle que nous avons mise en évidence dans la réaction d'oxychloruration du méthane.

On peut envisager la participation des sites correspondants aux impuretés métalliques présentes dans la silice mais nous pensons surtout aux sites définis par J. Bastick et ses collaborateurs. Ce sont les centres donneurs d'électrons SiO^- et accepteurs d'électrons qui sont assimilés à des ions Si^+ .

Ces sites doivent probablement leur existence à une très grande mobilité sur la surface des groupements OH.

La confrontation de notre hypothèse avec des hypothèses antérieures émises par différents auteurs ne permet pas non plus de la rejeter car elles apportent des arguments positifs à notre thèse, ou bien on peut les interpréter à partir de nos résultats expérimentaux.

2) Processus de rupture

a) Traitement du réacteur à FH

Nos résultats expérimentaux démontrent que le traitement des parois à FH diminue nettement les processus de rupture hétérogène ce qui provoque un allongement des chaînes et comme l'a démontré Mari ceci correspond aussi à une augmentation du rendement en formaldéhyde. Les processus de rupture en phase homogène ont donc plus d'importance.

b) Evolution en fonction de la température

L'étude quantitative de l'accumulation de l'éthane et de l'éthylène en fonction de la température montre très clairement que l'on passe progressivement d'un processus de rupture hétérogène à un processus mixte hétérogène - homogène.

Les principales réactions sont selon nous :

- $\text{HO}_2. + \text{HO}_2. \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- $\text{HO}_2. + \text{OH}. \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{OH}. + \text{OH}. \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{CH}_3. + \text{CH}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$
- $\text{CH}_3. + \text{OH}. \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

c) Interprétation du rôle des groupements OH en surface

Le vieillissement est la conséquence du passage répété de vapeur d'eau formée "in-situ". Nous pensons qu'il se forme probablement des liaisons Si - OH relativement stables qui deviennent de véritables pièges pour les radicaux OH. et HO₂.

3) Interprétation du rôle de H₂O₂ dans l'oxydation ménagée du méthane

Nos résultats expérimentaux nous conduisent à considérer 2 cas particuliers :

1. Présence de CH₃OCH₃

La présence de CH₃OCH₃ se caractérise par un rendement en H₂O₂ plus élevé en particulier dans le domaine correspondant à la période d'induction. Nous pensons que l'oxydation de CH₃OCH₃ favorise la formation de radicaux HO₂. :



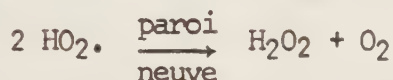
H₂O₂ peut donc apparaître dans ces conditions suivant un processus qui permet en même temps la formation de HCHO.

2. Réacteur traité à FH

Le traitement à FH de la paroi d'un réacteur a provoqué une baisse du rendement en H_2O_2 ce qui est en contradiction avec des essais identiques mais effectués en statique. Nous n'avons pas d'argument expérimental pour interpréter ce phénomène. Mais par le calcul nous avons pu démontrer que la concentration en radicaux HO_2 . croît beaucoup plus rapidement que la concentration en radicaux OH . quand la vitesse de la réaction augmente. Dans ces conditions, le rendement en H_2O_2 devrait être plus important. Or nous constatons le contraire, nous sommes donc obligés d'admettre que la réaction de destruction de H_2O_2 à la paroi est alors très efficace.

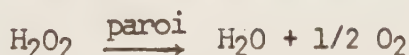
En conclusion nos résultats expérimentaux et cette démonstration :

- permettent d'expliquer les rendements importants en H_2O_2 observés dans des réacteurs neufs sans faire intervenir la réaction :



proposée par Hoare, Walsh et leurs collaborateurs ;

- montrent que le traitement à FH a conduit dans nos conditions expérimentales à une diminution du rendement en H_2O_2 qui ne peut être expliquée que par une participation plus importante de la réaction :



dans le mécanisme.

En ce qui concerne la réaction :



nous ne nous sommes pas prononcés car nous n'avons aucun élément pour le faire.

4) Le formaldéhyde et l'oxydation ménagée du méthane dans des réacteurs en silice

Nous pensons que l'on peut toujours représenter la réaction essentielle de formation du formaldéhyde en phase homogène par :



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE
EN PRESENCE DE HBr ET HCl

I - INTRODUCTION

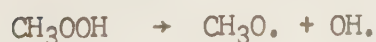
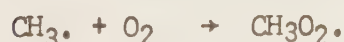
L'inhibition de flammes d'hydrocarbures par HBr, HCl ou des dérivés halogénés a été très étudiée. Par contre, l'oxydation ménagée du méthane en présence de ces additifs l'a été beaucoup moins et essentiellement en système statique.

Suivant les auteurs, nous trouvons d'ailleurs des résultats contradictoires. Par exemple, l'introduction de HBr conduit selon Rosser, Miller et Wise à une augmentation de la vitesse maximale de la réaction alors que Fish constate le contraire.

Récemment, Antonick et Lucquin ont étudié l'action de HBr sur l'oxydation ménagée du méthane à basse température (< 550°C). Ils ont constaté expérimentalement les faits essentiels suivants :

- la réaction est immédiate avec une accumulation de H_2O_2 et CH_3OH ;
- la présence de 0,2 % de HBr est suffisante pour faire disparaître le formaldéhyde.

Ils proposent le mécanisme suivant :



$\rightarrow$ ramification

Notre étude expérimentale effectuée entre 500 et 700°C en présence de HBr nous a permis de mettre en évidence des faits expérimentaux originaux dus à la méthode expérimentale utilisée, c'est-à-dire des essais effectués en système dynamique. Ils nous ont permis de proposer un nouveau mécanisme qui peut être considéré comme une hypothèse de travail pour des recherches futures.

II - ACTION DE HBr

Dans les conditions expérimentales que nous avons choisies ($\theta = 530^\circ\text{C}$

et 600°C) $\frac{P_{\text{Air}}}{P_{\text{CH}_4}} = 2,5$) l'introduction de 0,2 % de HBr par rapport à la

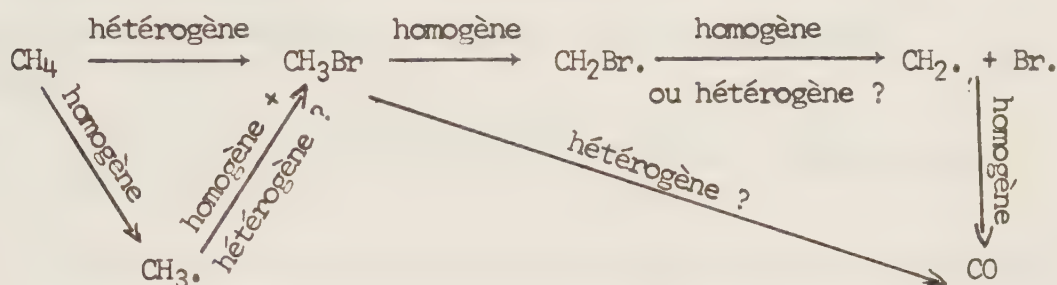
pression totale conduit aux principaux faits expérimentaux suivants :

- une absence presque totale de période d'induction ;
- une diminution de la vitesse globale de la réaction qui se caractérise par une absence de phénomène auto-accélérateur ;
- la présence du seul CO parmi les produits d'oxydation (pas de HCHO, de H_2O_2 , de méthanol) ;
- la présence de bromure de méthyle et de brome ;
- l'apparition d'éthylène précède celle d'éthane (phénomène net à 600°C)

Ces résultats doivent selon nous leurs caractères spécifiques à deux raisons principales :

- la paroi du réacteur a un comportement différent en dynamique de celui en statique ; sa saturation provoque la disparition presque totale des radicaux OH. et HO_2 . à son contact ;
- le produit intermédiaire de la réaction n'est plus HCHO mais CH_3Br pour une certaine concentration stationnaire en radicaux Br..

Nous proposons le schéma suivant pour représenter cette réaction :

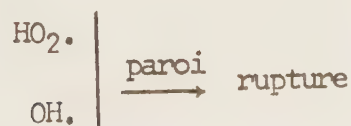
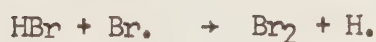


CH_3Br apparaît ainsi suivant un processus hétérogène analogue probablement à celui mis en évidence dans notre première partie et suivant un processus homogène. Pour une certaine concentration stationnaire en radicaux $\text{Br}\cdot$, la réaction :



n'a plus lieu.

L'ensemble des réactions principales en phase homogène pourrait être alors :



Dans ces conditions, on peut considérer que les radicaux $\text{Br}\cdot$ assurent le développement de la réaction en chaînes.

III - ACTION DE HCl

Expérimentalement entre 500 et 700°C, l'introduction de HCl provoque surtout :

- une diminution de la période d'induction et de la vitesse globale de la réaction ;
- une diminution du rendement en formaldéhyde et peroxyde d'hydrogène ;
- à 600°C par exemple, on relève moins d'éthane et d'éthylène ;
- la présence en petites quantités de CH_3Cl dont l'existence est liée à la nature de la paroi du réacteur utilisé.

Ces faits expérimentaux peuvent être expliqués par :

- l'introduction de nouvelles réactions d'initiation primaire ainsi que dans certains cas la formation de CH_3Cl suivant un processus d'oxychloruration hétérogène ;
- l'augmentation de l'efficacité des réactions de rupture à la paroi ;
- l'apparition de réactions secondaires inhibitrices.

HCl inhibe la réaction d'oxydation ménagée du méthane mais sans modifier radicalement le mécanisme. Son action est donc différente de celle de HBr et ceci pour deux raisons :

- la réaction hétérogène qui conduit à CH_3Cl se fait plus difficilement
- HCl n'est pas oxydé en phase homogène alors que HBr l'est.

LE FORMALDEHYDE ET L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE

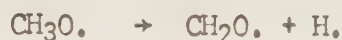
I - HISTORIQUE ET DEVELOPPEMENT ACTUEL DES RECHERCHES

Le formaldéhyde est un produit industriel dont la demande sur le marché mondial croît chaque année. Il a donc fait l'objet de très nombreuses recherches appliquées dont on trouve le bilan dans l'ouvrage "Formaldéhyde de Walker. Il n'est cependant toujours pas produit par oxydation ménagée du méthane car aucun des brevets proposés n'a pu être utilisé de façon satisfaisante.

Parmi les recherches menées actuellement, on note des travaux sur l'action de l'ozone et l'application d'un champ magnétique et électrique sur des catalyseurs de type électronique. Mais les plus importantes sont effectuées par des chercheurs soviétiques sur les alumino-silicates. Ils ont obtenu un rendement de 16 % en formaldéhyde par recyclage des gaz non consommés et par trempe du formaldéhyde. Ces résultats ne peuvent être interprétés sans faire intervenir une réaction hétérogène. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des masses catalytiques dont la surface peut être recouverte par un maximum de groupes OH suffisamment mobiles pour former des sites actifs.

Tout récemment, on relève des essais encourageants, sur des zéolithes. Cullis et Keene ont obtenu des rendements en formaldéhyde de l'ordre de 4 à 5 % en utilisant un catalyseur à base de Palladium et en ajoutant en phase homogène du chlorure de méthylène ou du chlorure de méthyle.

Nous avons montré que dans certaines conditions, il peut être aussi le produit de l'oxydation de CH_3OCH_3 formé préalablement suivant la réaction précédente ou des autres mettant en cause les radicaux $\text{CH}_3\text{O}_\cdot$:



Le rendement en HCHO est légèrement plus important si les chaînes sont longues (réacteur traité à FH ou silice neuve).

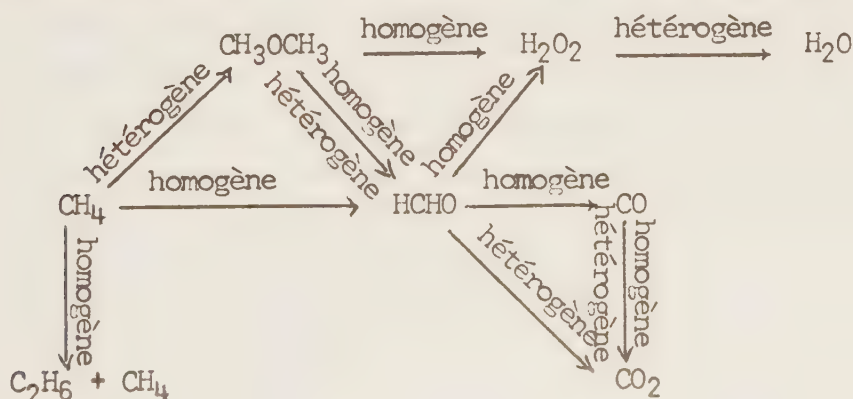
Le formaldéhyde disparaît essentiellement suivant les réactions classiques qui ont lieu en phase homogène mais aussi par un processus hétérogène non négligeable quand S/V devient important.

V - CONCLUSION

L'étude, en système dynamique de l'oxydation ménagée du méthane par l'air entre 500 et 700°C nous a permis d'apporter des précisions sur les phénomènes dont les parois sont responsables (vieillessement, rapport S/V, traitement à FH, réaction d'initiation hétérogène...).

Le mécanisme proposé au début de notre travail peut encore représenter les réactions essentielles qui définissent la réaction dans le domaine de basse température (< 550°C). Au-dessus de 550°C, il faut surtout tenir compte des réactions de rupture homogène du second ordre.

Schématiquement, nous représentons la réaction de la façon suivante :



Nous avons introduit les produits que nous avons mis en évidence (C_2H_6 , C_2H_4 , CH_3OCH_3) et qui impliquent la présence des réactions qui mettent en jeu ces espèces chimiques.

II - ACTION DES OXYDES D'AZOTE OU DE L'ACIDE NITRIQUE

1) Catalyse homogène (réacteurs vides en silice)

On sait depuis longtemps que les oxydes d'azote ou l'acide nitrique permettent d'accroître les rendements en formaldéhyde.

Dans la thèse de Déchaux soutenue en 1971 on relève que NO_2 :

- permet l'initiation de la réaction :



- inhibe la réaction globale :



mais l'on note aussi la réaction inverse ainsi qu'une réaction de pyrolyse de CH_3NO_2 :



qui peut être aussi oxydé :



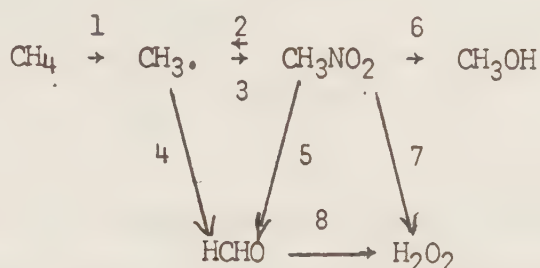
suivie de :



De notre étude expérimentale effectuée en système dynamique dans des réacteurs ou tubes de silice entre 500 et 700°C, il se dégage que l'introduction initiale de NO conduit à :

- une augmentation des rendements en formaldéhyde, peroxyde d'hydrogène et méthanol ;
- une diminution des quantités d'éthane et d'éthylène qui disparaissent presque totalement pour une certaine concentration initiale en NO ou NO_2 ;
- l'apparition de CH_3NO_2 dans les produits de la réaction.

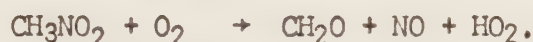
Schématiquement, nous représentons les réactions qui conduisent au formaldéhyde de la façon suivante :



Pour une concentration suffisante en NO ou NO₂ la réaction (4) :



n'a pratiquement plus lieu. Le formaldéhyde est alors le produit soit de la pyrolyse ou de l'oxydation de CH₃NO₂. Dans les deux cas, on peut représenter globalement la réaction de la façon suivante :

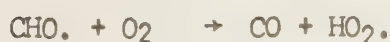
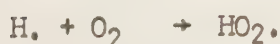
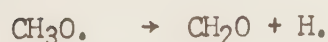
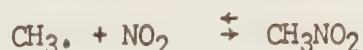


Les radicaux HO₂. qui apparaissent ainsi permettent d'expliquer l'augmentation du rendement en H₂O₂.

Le méthanol est le produit de la réaction :



Dans un cas limite (tubes neufs de très faible diamètre, pression partielle en O₂ faible, pression partielle en N₂ supérieure à 90 %, concentration initiale en NO très importante) on obtient des rendements en formaldéhyde de l'ordre de 6 à 7 %. Nous pensons que dans ces conditions les réactions principales qui mènent à HCHO et CO peuvent se réduire à :



avec $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

et probablement : $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}_\bullet$

ainsi que :

$$\left. \begin{array}{l} \text{HO}_2\bullet \\ \text{OH}_\bullet \end{array} \right| \rightarrow \text{disparition}$$

NO_2 assure ainsi le développement en quelque sorte d'un type de réaction en chaînes dont "les porteurs" ne sont plus des radicaux mais des molécules. Le rendement élevé en formaldéhyde peut alors être expliqué d'une part par l'effet de dilution et la faible concentration en oxygène car en appliquant l'hypothèse des concentrations "quasi-stationnaires" on trouve que :

$$(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{k_x (\text{CH}_3\text{NO}_2)}{k_y (\text{O}_2)}$$

d'autre part HCHO n'est pas attaqué par les radicaux $\text{OH}_\bullet$ et $\text{HO}_2\bullet$ qui disparaissent presque totalement à la paroi.

2) Alumino-silicates et oxydes d'azotes ou acide nitrique

Mcconkey et Wilkinson avaient démontré à partir d'une étude systématique que les résultats présentés par la société allemande "Hüttenwerk Obernhausen Aktiengesellschaft" étaient inconcevables.

Des travaux effectués dans notre laboratoire sur des alumino-silicates en présence de NO nous permettent d'affirmer que ces brevets ne doivent pas être rejetés car nous avons obtenu des rendements en formaldéhyde compris entre 10 et 20 % c'est-à-dire inférieurs à ceux annoncés (60 %) mais non négligeables car Mcconkey et Wilkinson n'avaient pas dépassé 4 %. Malheureusement ces résultats sont encore très irréproductibles. Dans la mesure où l'on admet que le formaldéhyde apparaît suivant des processus hétérogènes, ces résultats ne sont plus inconcevables.

III - CONCLUSION

Dans cette quatrième partie nous proposons donc un mécanisme global qui permettrait d'expliquer les réactions qui conduisent à HCHO en présence de NO ou NO₂.

Nous avons pu faire le bilan des recherches qui ont pour objectif un rendement en formaldéhyde à partir de l'oxydation directe du méthane compétitif du point de vue économique avec les procédés classiques. Actuellement deux solutions permettent d'espérer selon nous une issue favorable :

- utilisation d'alumino-silicates ou zéolithes ;
- utilisation d'alumino-silicates en présence de NO.

Dans les deux cas, un rendement élevé en formaldéhyde nous paraît possible si les conditions suivantes sont satisfaites :

- HCHO est essentiellement le produit d'un processus hétérogène ;
- les processus homogènes qui conduisent à la destruction de HCHO doivent être limités au maximum ;
- la masse catalytique ne doit pas être le siège d'une réaction d'oxydation hétérogène de HCHO ;
- les groupements OH doivent être suffisamment mobiles pour permettre la formation des sites actifs.

III - CONCLUSION

Dans cette quatrième partie nous proposons donc un mécanisme global qui permettrait d'expliquer les réactions qui conduisent à HCHO en présence de NO ou NO₂.

Nous avons pu faire le bilan des recherches qui ont pour objectif un rendement en formaldéhyde à partir de l'oxydation directe du méthane compétitif du point de vue économique avec les procédés classiques. Actuellement deux solutions permettent d'espérer selon nous une issue favorable :

- utilisation d'alumino-silicates ou zéolithes ;
- utilisation d'alumino-silicates en présence de NO.

Dans les deux cas, un rendement élevé en formaldéhyde nous paraît possible si les conditions suivantes sont satisfaites :

- HCHO est essentiellement le produit d'un processus hétérogène ;
- les processus homogènes qui conduisent à la destruction de HCHO doivent être limités au maximum ;
- la masse catalytique ne doit pas être le siège d'une réaction d'oxydation hétérogène de HCHO ;
- les groupements OH doivent être suffisamment mobiles pour permettre la formation des sites actifs.

CONCLUSION GENERALE

Notre étude, en système dynamique, de l'oxychloruration et de l'oxydation ménagée du méthane en absence ou en présence de HCl et HBr ou NO montre que l'on doit dans de nombreux cas faire intervenir des processus hétérogènes pour interpréter des réactions dont il était généralement admis qu'elles se déroulaient essentiellement en phase homogène.

Dans notre première partie, relative à l'oxychloruration, nous avons montré que la réaction homogène de chloruration du méthane est suivie par la masse catalytique envisagée en concurrence avec une réaction hétérogène d'oxychloruration directe de type ionique. Sur une espèce de kaolin, la réaction hétérogène intervient seule et nous avons pu différencier les sites qui permettent ainsi une action ménagée par rapport aux sites qui favorisent la réaction d'oxydation de HCl.

L'étude de l'oxydation ménagée du méthane en présence d'air entre 500 et 700°C, domaine de température qui correspond au passage progressif d'un processus de rupture hétérogène à un processus mixte hétérogène - homogène nous a permis d'apporter de nombreuses précisions sur des phénomènes dont dépendent les rendements en formaldéhyde et peroxyde d'hydrogène. En particulier, nous avons mis en évidence une réaction d'initiation hétérogène.

L'introduction de petites quantités de HCl ne modifie pas de façon importante la réaction de combustion ménagée du méthane. Par contre, une certaine concentration initiale relativement faible en HBr provoque la disparition presque totale du formaldéhyde. On peut alors considérer que l'on se trouve devant une nouvelle réaction pour laquelle nous avons proposé un mécanisme où interviennent des processus hétérogènes.

Enfin il n'est pas impossible d'obtenir un rendement élevé en formaldéhyde dans la mesure où celui-ci apparaît suivant des processus hétérogènes et qu'on limite ensuite son oxydation homogène ou hétérogène.

